



PCT/GB04/03077

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*02

**BR1**

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>Réserve à l'INPI</b> <b>DATE</b> <b>21 AOUT 2003</b> <b>LIEU</b> <b>13 INPI MARSEILLE</b> <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> <b>PAR L'INPI</b> <b>21 AOUT 2003</b> <b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> <b>BPCL 10075 / BW 22</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>BP LAVERA S.N.C</b> <b>LPIID/CRT</b> <b>Attn : P.D. LASSALLE</b> <b>BP n° 6</b> <b>13117 LAVERA</b> <b>FRANCE</b>															
<b>Confirmation d'un dépôt par télecopie</b> <input type="checkbox"/> <b>N° attribué par l'INPI à la télecopie</b>																	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <table border="0"> <tr> <td>Demande de brevet</td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>Demande de certificat d'utilité</td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>Demande divisionnaire</td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td><i>Demande de brevet initiale</i></td> <td><b>N°</b> <input type="text"/></td> </tr> <tr> <td><i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i></td> <td><b>Date</b> <input type="text"/></td> </tr> <tr> <td><i>Transformation d'une demande de brevet européen</i> <i>Demande de brevet initiale</i></td> <td><b>N°</b> <input type="text"/></td> </tr> <tr> <td></td> <td><b>Date</b> <input type="text"/></td> </tr> </table>				Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>	Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>	Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>	<i>Demande de brevet initiale</i>	<b>N°</b> <input type="text"/>	<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	<b>Date</b> <input type="text"/>	<i>Transformation d'une demande de brevet européen</i> <i>Demande de brevet initiale</i>	<b>N°</b> <input type="text"/>		<b>Date</b> <input type="text"/>
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>																
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>																
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>																
<i>Demande de brevet initiale</i>	<b>N°</b> <input type="text"/>																
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	<b>Date</b> <input type="text"/>																
<i>Transformation d'une demande de brevet européen</i> <i>Demande de brevet initiale</i>	<b>N°</b> <input type="text"/>																
	<b>Date</b> <input type="text"/>																
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition de polystyrène expansible, procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité, et perles pré-expansées en polystyrène de moyenne densité.																	
<b>4 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		<input type="checkbox"/> <b>Pays ou organisation</b> Date <input type="text"/> <b>N°</b> <input type="checkbox"/> <b>Pays ou organisation</b> Date <input type="text"/> <b>N°</b> <input type="checkbox"/> <b>Pays ou organisation</b> Date <input type="text"/> <b>N°</b> <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>															
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>															
Nom ou dénomination sociale		BP Chemicals															
Prénoms																	
Forme juridique		Limited															
N° SIREN		15 425 151 111															
Code APE-NAF																	
Domicile ou siège	Rue	Britannic House, 1 Finsbury Circus															
	Code postal et ville	EC2 M7BA Londres															
	Pays	Grande-Bretagne															
Nationalité		anglaise															
N° de téléphone ( facultatif )		04 42 35 82 90	N° de télecopie ( facultatif ) 04 42 35 86 29														
Adresse électronique ( facultatif )		dominique.lassalle@bp.com															
<input checked="" type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>																	

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

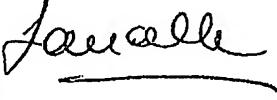
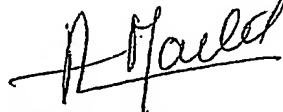
**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2**

**BR2**

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	21 AOUT 2003
LIEU	13 INPI MARSEILLE
N° D'ENREGISTREMENT	0310073
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 @ W / 010801

<b>Vos références pour ce dossier : ( facultatif )</b>		BPCL 10075 / BW 22
<b>6 MANDATAIRE ( s'il y a lieu )</b>		
Nom		LASSALLE
Prénom		Pierre-Dominique
Cabinet ou Société		BP LAVERA S.N.C
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/PP276
Adresse	Rue	Service Propriété Industrielle (LPID/CRT) BP n° 6
	Code postal et ville	13117 LAVERA
	Pays	FRANCE
N° de téléphone ( facultatif )		04 42 35 82 90
N° de télécopie ( facultatif )		04 42 35 86 29
Adresse électronique ( facultatif )		dominique.lassalle@bp.com
<b>7 INVENTEUR ( s )</b>		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes		1
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		
Pierre-Dominique LASSALLE - Mandataire		
<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>		

La présente invention concerne une composition de polystyrène expansible sous forme de perles, un procédé de préparation de la composition, un procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité utilisant la composition et des perles pré-expansées obtenues pendant la fabrication des objets.

5 Depuis longtemps, il est connu que des perles de polystyrène peuvent être rendues expansibles en leur incorporant un agent gonflant (ou agent d'expansion) tel qu'un hydrocarbure liquide volatil, par exemple le pentane, et que les perles ainsi obtenues peuvent être utilisées dans la fabrication d'objets en polystyrène expansé. Le polystyrène expansé est un matériau cellulaire (ou alvéolaire), rigide et peu dense, ses 10 propriétés dépendant essentiellement de la quantité d'agent gonflant présent dans les perles de polystyrène expansible et de la structure cellulaire du polystyrène expansé.

10 Les objets en polystyrène expansé les plus courants dans le commerce sont destinés à l'isolation des bâtiments et à l'emballage d'articles industriels ou alimentaires. Ils font partie d'une qualité de polystyrène expansé dit de basse densité, 15 présentant notamment une densité allant de 10 à 30 g/l environ. Pour ce type de qualité de polystyrène expansé, la quantité d'agent gonflant présente dans les perles de polystyrène expansible, avant toute expansion, est généralement choisie dans une gamme allant de 6 à 9 % en poids par rapport au poids total des perles.

15 Le procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé comprend généralement les étapes suivantes : (i) une étape de pré-expansion (ou pré-moussage) par chauffage des perles de polystyrène expansible de façon à former des perles pré-expansées ayant une densité désirée, (ii) une étape de stabilisation ou maturation (en 20 anglais « aging » ou « maturing step ») des perles pré-expansées pendant une durée déterminée, et (iii) une étape de moulage des perles stabilisées par chauffage dans un moule de façon à souder les perles entre elles.

25 Les brevets américains US 5,086,078, US 5,110,836, US 5,110,837, US 5,114,640, US 5,115,066 et US 5,240,657 divulguent des procédés de fabrication d'objets en polystyrène expansé de basse densité, allant notamment de 13 à 32 g/l et en particulier de 13 à 18 g/l. Les procédés mettent en œuvre une composition de

polystyrène expansible sous forme de perles, ayant notamment une expansibilité supérieure aux polymères conventionnels. Le polystyrène expansible présente notamment une polydispersité relativement étroite, en particulier inférieure à 2,0, par exemple allant de 1,7 à 1,98, et une faible teneur en agent gonflant, allant notamment de 5 2 à 4,4 % en poids. Les procédés de fabrication d'objets en polystyrène expansé de basse densité comprennent plusieurs étapes successives de pré-expansion des perles avant l'étape de moulage, par exemple de 2 à 5 étapes, chaque étape de pré-expansion étant suivie d'une étape de stabilisation d'une durée de 1 à 80 heures. Ces procédés présentent l'inconvénient de mettre en œuvre plusieurs étapes successives de pré-expansion et de stabilisation, ce qui rendent les procédés relativement complexes, 10 coûteux et peu productifs.

Depuis de nombreuses années, des qualités spéciales de polystyrène expansible destinées à des objets en polystyrène expansé dit de haute ou moyenne densité se sont développées pour des applications spécifiques telles que l'emballage 15 industriel d'objets lourds et/ou soumis à de fortes contraintes, par exemple à de forte pression, ou encore pour des applications beaucoup plus spécifiques telles que des casques ou des chaussures à semelles compensées.

Le brevet américain US 3,973,884 divulgue un procédé de fabrication de mousse en polystyrène notamment de moyenne ou haute densité, pouvant aller par 20 exemple de 130 à 190 g/l ou de 260 à 320 g/l. Le procédé met en œuvre des perles de polystyrène expansible ayant une teneur pondérale en pentane allant de 5,8 à 7,0 % ou de 5,6 à 6,8 %, teneur qui est considérée être légèrement inférieure à celle allant de 6,0 à 7,2 % appliquée habituellement pour des mousse de polystyrène de basse densité. On a observé que dans ce procédé, l'étape de stabilisation des perles pré-expansées doit être 25 réalisée en un temps excessivement long, de l'ordre d'une à plusieurs semaines.

Le brevet américain US 4,032,609 divulgue un procédé de pré-expansion et de moulage de perles de polystyrène expansible, destiné ensuite à fabriquer des objets en polystyrène expansé notamment de densité relativement élevée, pouvant aller par exemple de 128 à 240 g/l. Le procédé comprend notamment une pré-expansion des 30 perles expansibles pendant un temps déterminé au bout duquel les perles sont soumises à une pression super-atmosphérique à l'aide d'un gaz, de façon à éviter toute expansion

supplémentaire des perles. On obtient ainsi des perles pré-expansées de densité uniforme qui sont ensuite moulées en objets expansés notamment de haute densité. Les perles de polystyrène expansible contiennent un agent gonflant en une quantité allant de 2 à 15 %, notamment de 3 à 10 % en poids. En particulier, le brevet américain montre 5 l'emploi de perles de polystyrène expansible contenant 6 % en poids de pentane, destinées ensuite à être pré-expansées et moulées en objets de haute densité, par exemple une densité égale à 192 g/l. On a observé que dans ce cas, l'étape de stabilisation des perles pré-expansées doit être réalisée pendant un temps excessivement long allant notamment d'une à plusieurs semaines.

10 La demande de brevet internationale WO 00/15703 divulgue un procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de basse densité, destinés notamment à l'emballage. Le procédé tend à résoudre le problème de l'évaporation incontrôlée de l'agent gonflant pendant le transport et le stockage des particules de polystyrène expansible, avant la fabrication des objets expansés. Le procédé propose de mettre en 15 œuvre des particules de polystyrène expansible ayant une faible teneur pondérale en agent gonflant qui peut aller de 0,5 à 4,0 %, de préférence de 0,5 à 2,5 % en poids par rapport au polystyrène. En pratique, selon les exemples, la teneur pondérale en pentane est choisie dans une gamme allant de 1,6 à 2,1 %. Le procédé comprend une étape de pré-expansion des particules de polystyrène expansible de façon à former des particules 20 poreuses (ou pré-expansées) ayant une teneur résiduelle en agent gonflant inférieure ou égale à 2 % en poids et une densité apparente très élevée, allant de 600 à 200 g/l. Il est souligné que contrairement aux procédés conventionnels, les particules ainsi pré-expansées ne sont pratiquement plus expansibles. Le procédé comprend alors nécessairement une étape supplémentaire d'imprégnation des particules pré-expansées à 25 l'aide d'une nouvelle quantité d'agent gonflant, de façon à rendre ces particules à nouveau expansibles et à les mouler ensuite en objets finis expansés. Cependant, le procédé présente l'inconvénient de mettre en œuvre une étape supplémentaire d'imprégnation par un agent gonflant après l'étape de pré-expansion. Par ailleurs, la demande de brevet reste silencieuse sur une éventuelle étape de stabilisation des 30 particules pré-expansées et les conditions opératoires de cette étape.

La demande de brevet internationale WO 02/46284 divulgue un procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé notamment de basse densité, pouvant aller par exemple de 12 à 30 g/l. Le procédé propose de réduire les pertes à l'atmosphère d'agent gonflant, tel que le pentane, notamment pendant les étapes d'expansion et de moulage des objets expansés. Le procédé met en œuvre une composition de polystyrène expansible sous forme de particules, ayant une densité apparente extrêmement élevée, allant de 641 à 514 g/l et une teneur pondérale en agent gonflant inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 9,0 %, et notamment comprise entre 3,0 et 9,0 %. Le procédé comprend une étape de pré-moussage par chauffage (entre 70°C et 110°C) des particules de polystyrène expansible, sous une pression absolue allant de 70 à 170 kPa, de façon à former des particules sous forme de mousse cellulaire (en anglais « foamed cellular particles ») ayant une très haute densité apparente, comprise notamment entre 550 et 200 g/l, et une teneur pondérale en agent gonflant inférieure à 6 %, notamment comprise entre 2,0 et 5,0 %, de préférence entre 2,5 et 3,5 %. L'avantage de ce procédé par rapport à celui décrit dans la demande de brevet internationale WO 00/15703 vient du fait que les particules sous forme de mousse cellulaire ont une quantité d'agent gonflant suffisante, de telle sorte que ces particules sont encore expansibles et ne nécessitent plus d'être imprégnées par une nouvelle quantité d'agent gonflant. Le procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé comprend en outre les autres étapes conventionnelles, c'est-à-dire la pré-expansion, la stabilisation et le moulage. Cependant, il résulte que l'étape de pré-moussage constitue une étape supplémentaire par rapport aux procédés conventionnels, ce qui rend le procédé complexe, coûteux et peu productif.

Il a été maintenant trouvé une composition de polystyrène expansible sous forme de perles qui convient notamment pour fabriquer des objets en polystyrène expansé de moyenne densité, ainsi qu'un procédé de fabrication de ces objets mettant en œuvre la composition et permettant d'éviter notamment les problèmes cités précédemment. Les objets en polystyrène expansé ainsi obtenus présentent notamment une densité très uniforme et de très bonnes propriétés mécaniques qui conviennent en particulier pour les applications spécifiques des objets en polystyrène expansé de moyenne densité. Ils présentent par exemple un excellent compromis entre une densité

uniforme et relativement faible et de très bonnes résistances à la compression, à la flexion et à l'arrachement (définissant une bonne cohésion de l'objet). En outre, le procédé de fabrication des objets en polystyrène expansé de moyenne densité présente avantageusement une productivité très élevée notamment par rapport aux procédés 5 conventionnels, en raison du fait qu'il peut être réalisé en un temps très raccourci. Il comprend notamment une étape de stabilisation des perles pré-expansées qui peut être réalisée en une durée extrêmement courte, par exemple de l'ordre d'environ une journée au lieu d'une à plusieurs semaines. L'étape de moulage est aussi généralement réalisée en un temps plus court que dans les procédés conventionnels.

10 La présente invention concerne tout d'abord une composition de polystyrène expansible se présentant sous forme de perles expansibles, destinée à être utilisée notamment dans une fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité, en particulier d'une densité choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, composition caractérisée en ce qu'elle comprend :

15 (1) 100 parties en poids d'un polymère du styrène, ayant notamment une masse moléculaire moyenne en poids,  $M_w$ , choisie dans une gamme allant de 150 000 à 300 000 daltons,

(2) de 2,2 à moins de 4,0 parties en poids d'au moins un agent gonflant, de préférence choisi parmi les (cyclo-)alcanes linéaires ou branchés ayant notamment de 4 à 6 atomes de carbone, et

20 (3) de 0,01 à 0,4 parties en poids d'au moins un agent plastifiant, de préférence choisi parmi les huiles minérales, les huiles blanches, les cires de paraffine et les cires de Fischer-Tropsch.

25 Par « objets en polystyrène expansé de moyenne densité », on entend généralement des objets ayant une densité choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l, et plus particulièrement de 50 à 125 g/l. Grâce à ce choix de densité, on peut utiliser le polystyrène expansé dans des applications spécifiques, telles que celles citées précédemment.

30 La composition de polystyrène expansible se présente sous forme de perles expansibles qui contiennent un agent gonflant et qui n'ont été généralement soumises à aucune expansion préalable. Les perles sont dites « expansibles », c'est-à-dire capables

d'une expansion ultérieure et en particulier sans l'aide d'un ajout supplémentaire d'agent gonflant. Par « perles », on entend généralement des particules sphériques ou des particules sphéroïdales qui présentent un grand diamètre et un petit diamètre, et dont le rapport entre le grand diamètre et le petit diamètre est généralement dans une gamme 5 allant de 1,0 à 1,3, de préférence de 1,0 à 1,2, notamment de 1,0 à 1,1.

Les perles expansibles peuvent avoir une taille ou un diamètre choisi dans une gamme allant de 0,3 à 3,0 mm, de préférence de 0,3 à 2,0 mm, notamment de 0,4 à 1,5 mm, plus particulièrement de 0,4 à 1,2 mm. On a trouvé qu'en sélectionnant des perles de taille relativement petite, on peut obtenir généralement des perles pré-10 expansées et des objets expansés de moyenne densité qui ont notamment une densité uniforme et qui présentent un compromis de propriétés amélioré, notamment un compromis entre une densité très uniforme et relativement faible et de très bonnes propriétés mécaniques, telles que celles citées précédemment.

Les perles expansibles peuvent avoir une densité apparente choisie dans une 15 gamme allant de 560 à 700 g/l, de préférence de 580 à 700 g/l et notamment de 600 à 680 g/l.

Le polymère du styrène présent dans les perles expansibles peut être un homo-polystyrène ou un co-polymère du styrène comprenant au moins 50 %, de préférence au moins 80 %, notamment au moins 90 % en poids de styrène. Le ou les co-20 monomères présents dans le co-polymère du styrène peuvent être choisis parmi l'alpha-méthylstyrène, un styrène halogéné dans le noyau aromatique, un styrène alcoylé dans le noyau aromatique, l'acrylonitrile, un ester de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique d'un alcool comportant de 1 à 8 atomes de carbone, le N-vinylcarbazole et l'acide ou l'anhydride maléique. On préfère utiliser l'homopolystyrène. La masse 25 moléculaire moyenne en poids,  $M_w$ , du polymère de styrène peut être choisi dans une gamme allant de 150 000 à 300 000, de préférence de 170 000 à 270 000, notamment de 180 000 à 250 000 daltons. La distribution des masses moléculaires du polymère de styrène, calculée par le rapport de  $M_w$  à la masse moléculaire moyenne en nombre,  $M_n$ , du polymère, peut aller de 1,8 à 2,6, de préférence de plus de 2,0 à moins de 2,6, 30 notamment de 2,1 à 2,5. Le polymère du styrène peut avoir une teneur en monomère résiduel relativement faible, de préférence inférieure à 1000 parties en poids par million

(ppm), notamment inférieure à 800 ppm, en particulier inférieure à 600 ppm, et plus particulièrement inférieure à 400 ppm.

La composition contient, pour 100 parties en poids de polymère du styrène, de 2,2 à moins de 4,0 parties, de préférence de 2,3 à 3,9 parties, notamment de 2,4 à 3,8 parties, en particulier de 2,5 à 3,5 parties en poids d'au moins un agent gonflant. Lorsque la quantité d'agent gonflant dans la composition est excessive, on peut rencontrer les problèmes cités précédemment, notamment dans les étapes de pré-expansion et de moulage du procédé de fabrication des objets en polystyrène expansé de moyenne densité. Notamment, on peut rencontrer une hétérogénéité de densité dans les perles pré-expansées et dans les objets expansés. Par ailleurs, la durée de l'étape de stabilisation des perles pré-expansées peut être généralement extrêmement longue et peut atteindre de une à plusieurs semaines. En outre, la durée de l'étape de moulage peut être aussi relativement longue, de sorte que globalement la productivité du procédé de fabrication des objets en polystyrène expansé de moyenne densité est très faible. Une quantité d'agent gonflant trop faible peut rendre les perles insuffisamment expansibles pour atteindre la densité désirée.

L'agent gonflant peut être choisi parmi les (cyclo-)alcanes linéaires ou branchés ayant notamment de 4 à 6 atomes de carbone, de préférence parmi les (cyclo-)alcanes linéaires ou branchés ayant 5 atomes de carbone, en particulier parmi le n-pentane, l'isopentane, et des mélanges de ceux-ci. L'agent gonflant peut comprendre le n-pentane, ou il peut être un mélange comprenant de 50 à 100 % en poids de n-pentane et de 0 à 50 % en poids d'isopentane, de préférence de 60 à 95 % en poids de n-pentane et de 5 à 40 % en poids d'isopentane, notamment de 70 à 90 % en poids de n-pentane et de 10 à 30 % en poids d'isopentane.

La composition contient, pour 100 parties en poids de polymère du styrène, de 0,01 à 0,4 partie, de préférence de 0,01 à 0,35 partie, notamment de 0,01 à 0,3 partie, en particulier de 0,01 à 0,25 partie et plus particulièrement de 0,01 à 0,20 partie en poids d'au moins un agent plastifiant. On a trouvé que les problèmes cités précédemment dans la fabrication des objets en polystyrène expansé de moyenne densité peuvent être résolus, lorsque la composition contient à la fois l'agent gonflant en faible quantité et un agent plastifiant dans les quantités citées. Un excès d'agent

plastifiant dans la composition peut conduire notamment à une étape de stabilisation des perles pré-expansées et/ou à une étape de moulage ayant une durée particulièrement longue. Un défaut d'agent plastifiant peut conduire à des perles pré-expansées et à des objets de densité non-uniforme. L'agent plastifiant peut être choisi parmi les huiles minérales, les huiles blanches, les cires de paraffine et les cires de Fischer-Tropsch. On préfère utiliser les huiles minérales, les huiles blanches ou les cires de paraffine, et plus particulièrement les huiles minérales ou les huiles blanches. On peut utiliser les cires de paraffine ou les cires de Fischer-Tropsch notamment lorsque la composition contient un agent ignifugeant ou retardateur de flamme, en particulier choisi parmi les composés hydrocarbonés bromés.

Les huiles minérales et les huiles blanches sont généralement des matières liquides à la température ambiante (20°C). Elles peuvent être choisies parmi les hydrocarbures aliphatiques, linéaires ou branchés, de préférence saturés, et ayant notamment de 18 à 50, en particulier de 18 à 40 atomes de carbone, ou encore ayant en moyenne par molécule de 20 à 40, de préférence de 25 à 38 atomes de carbone. Les huiles minérales et les huiles blanches peuvent avoir une viscosité dynamique à 25°C allant de 100 à 200, notamment de 110 à 170 mPa.s et une densité allant de 0,8 à 0,9. On peut choisir l'huile minérale connue sous la référence commerciale « PRIMOL 352 »® vendue par Esso France.

Les cires de paraffine sont des cires naturelles, en particulier des cires de pétrole. Elles sont généralement des matières solides à la température ambiante (20°C). Elles sont généralement constituées d'un mélange d'alcanes linéaires ou branchés pouvant aller de C<sub>18</sub> à C<sub>80</sub>, de préférence de C<sub>20</sub> à C<sub>70</sub>, notamment de C<sub>20</sub> à C<sub>50</sub>. La distribution des alcane dans le mélange peut être telle que le constituant prépondérant en poids est un ou plusieurs alcane linéaires ou branchés de C<sub>24</sub> à C<sub>40</sub>, de préférence de C<sub>25</sub> à C<sub>38</sub>, et en particulier dont la teneur pondérale pour chacun des alcane dans le mélange peut être de 2 à 25 %, de préférence de 3 à 20 %. On peut utiliser une cire de paraffine recommandée par la Fédération Européenne des Cires (« European Wax Federation » ou EWF), notamment dans le document intitulé « Summaries of National Regulations Affecting Wax Usage, Brussels, 1991 » : il s'agit en particulier d'une cire de paraffine ayant une distribution du nombre d'atomes de carbone de n-alcane allant

de 18 à 45, de préférence de 20 à 45, et ayant une teneur en iso- et en cyclo-alcanes allant de 0 à 40 % en poids et une teneur en n-alcanes allant de 100 à 60 % en poids. La mesure des teneurs en n- et iso-alcanes et la détermination de la distribution du nombre d'atomes de carbone et de l'alcane prépondérant en poids dans le mélange peuvent être

5 faites par chromatographie en phase gazeuse à haute température, telle que recommandée par les méthodes standards « M-V9 » de la « Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften » (DGF) (voir aussi A. Case, Adhes. Age, 33 (1990), 28-31 ; A. Aduan et al., J. Pet. Res., 6 (1987), 63-76), ou encore par la méthode standard d' EWF pour l'analyse des cires hydrocarbonées par chromatographie en phase gazeuse (selon la

10 norme ASTM D 4626). Les cires de paraffine peuvent être aussi des mélanges de 45 à 100 % en poids de n-alcanes et de 0 à 55 % en poids d'iso- et/ou de cyclo-alcanes, plus particulièrement de 50 à 95 % en poids de n-alcanes et de 5 à 50 % en poids d'iso- et/ou de cyclo-alcanes. En particulier, la teneur pondérale en n-alcanes dans les cires de paraffine peut être de 45 à 85 %, ou de 50 à 75 %. Les cires de paraffine peuvent être

15 choisie parmi les cires de paraffine semi-raffinées, raffinées et déshuilées. En particulier, on préfère des cires de paraffine ayant une teneur en huile (selon la norme ASTM D 721 ou la norme NFT 60-120) inférieure ou égale à 1,5 %, de préférence inférieure ou égale à 1,0 %, notamment inférieure ou égale à 0,5 % en poids. On peut choisir une cire de paraffine ayant une viscosité dynamique à 100°C (selon la

20 norme ASTM D 445 ou NFT 60-100) de 1 à 17 mm<sup>2</sup>/s, de préférence de 1 à 15 mm<sup>2</sup>/s, notamment de 2 à 9 mm<sup>2</sup>/s. Les cires de paraffine peuvent avoir une masse volumique à 15°C (selon la norme ASTM D 1298 ou NFT 60-101) allant de 770 à 915 kg/m<sup>3</sup>, de préférence de 780 à 910 kg/m<sup>3</sup>, et une pénétration à l'aiguille à 25°C (selon la norme ASTM D 1321 ou NFT 60-123) allant de 10 à 60, de préférence de 12 à 55 (1/10 mm).

25 Elles peuvent aussi avoir un point de fusion (selon la norme ASTM D 87 ou NFT 60-114) allant de plus de 50°C à moins de 70°C, notamment de 52°C à 68°C, ou encore avoir un point de congélation (selon la norme ASTM D 938) allant de 48°C à 68°C, notamment de 50°C à 66°C. A titre d'exemple, on peut choisir une cire de paraffine parmi les cires de paraffine connues sous les références commerciales « MOBILWAX

30 130 »®, « MOBILWAX 135 »® ou « MOBILWAX 145 »® vendues par Mobil Oil France, ou « CERA 5860 »® vendue par Repsol France, ou « PARAFFINE 58/60 »®

vendue par Total (France), ou « OKERIN 5399 »® ou « OKERIN 5400 »® vendues par Allied Signal Speciality Chemicals, Astor Limited (Angleterre).

La composition est de préférence une composition homogène, en particulier une composition telle que l'agent gonflant et notamment l'agent plastifiant sont répartis 5 à travers la composition et notamment à l'intérieur des perles d'une façon uniforme.

La composition peut, en outre, contenir un ou plusieurs agents d'enrobage choisis parmi les sels et esters d'acide carboxylique, de préférence les sels et les esters d'acide gras contenant notamment de 4 à 22 atomes de carbone. On préfère choisir le ou 10 les agents d'enrobage parmi les sels et les esters de l'acide stéarique, en particulier parmi les mono-, di- et tri-stéarates de glycérol et les stéarates de zinc, de calcium et de magnésium. La quantité d'agent(s) d'enrobage dans la composition peut aller de 0,2 à 0,6 parties, de préférence de 0,3 à 0,5 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère du styrène. On préfère une composition comprenant plusieurs agents 15 d'enrobage, en particulier le mono-stéarate de glycérol (GMS), le di-stéarate de glycérol (GDS) et/ou le tri-stéarate de glycérol (GTS) et le stéarate de zinc. Le GDS et le GTS sont des composés relativement peu polaires et qui ont généralement pour effet de favoriser la pénétration de l'air et de la vapeur d'eau à l'intérieur des perles pendant la 20 pré-expansion et le moulage. Le GMS et le stéarate de zinc sont des composés amphiphiles (c'est-à-dire des composés ayant à la fois un caractère hydrophile et un caractère lipophile) et qui ont pour effet d'améliorer les propriétés d'écoulement des perles. Ils peuvent aussi agir comme agents antistatiques. Ainsi, pour 100 parties en 25 poids de polymère du styrène, la composition peut comprendre (i) de 0,02 à moins de 0,1 partie, de préférence de 0,03 à 0,08 partie, notamment de 0,05 à 0,07 partie en poids de GMS, (ii) de plus de 0,2 à 0,5 partie, de préférence de 0,25 à 0,4 partie, notamment de 0,25 à 0,35 partie en poids de GDS et/ou de GTS, et (iii) de 0,02 à moins de 0,06 partie, de préférence de 0,03 à 0,05 partie en poids de stéarate de zinc.

La composition peut également contenir un ou plusieurs autres additifs, en particulier choisis parmi les agents antistatiques, les agents ignifugeants ou retardateurs de flamme tels que les hydrocarbures halogénés, de préférence les hydrocarbures 30 bromés, par exemple l'hexabromocyclododécane, les charges notamment minérales, les composés absorbeurs d'infrarouge tels que le noir de carbone, l'oxyde de titane,

l'alumine, le graphite, le graphite expansible ou le graphite expansé, les agents de transfert de chaîne tels que les mercaptans ou le dimère de l'alpha-méthylstyrene, les agents de réticulation tels que le butadiène ou le divinylbenzène, et les agents de nucléation tels que les cires, notamment les cires synthétiques, par exemple les cires de 5 polyoléfine, en particulier les cires de polyéthylène.

La composition peut être préparée selon un procédé réalisé en une ou plusieurs étapes, comprenant notamment une étape de (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse. Le procédé en une étape peut comprendre une (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse réalisée en présence de l'agent gonflant et de l'agent 10 plastifiant. La composition est généralement obtenue sous de forme de perles expansibles à la fin de la polymérisation et est récupérée après avoir séparé les perles du milieu aqueux de polymérisation et éventuellement après avoir enrobé les perles avec le ou les agents d'enrobage cités précédemment.

Le procédé de préparation en deux étapes peut comprendre une première 15 étape de (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse réalisée en présence de l'agent plastifiant de façon à former des perles de polymère du styrène, et une seconde étape d'imprégnation des perles par l'agent gonflant notamment dans un milieu aqueux. La composition est alors obtenue sous forme de perles expansibles et est récupérée 20 après avoir séparé les perles du milieu aqueux et éventuellement après avoir enrobé les perles avec le ou les agents d'enrobage.

Quel que soit le procédé de préparation de la composition, les quantités d'agent gonflant et d'agent plastifiant mises en oeuvre dans la préparation peuvent être notamment choisies de telle sorte que finalement elles conduisent aux quantités désirées dans la composition selon l'invention.

25 La (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse peut être réalisée à une température allant de 80 à 150°C, généralement en présence d'un ou plusieurs initiateurs de radicaux libres, choisis notamment parmi les peroxydes, les hydroperoxydes, les peroxycarbonates, les percétals et les peresters, en une quantité pouvant aller de 0,1 à 1,0% en poids par rapport au monomère. Les initiateurs peuvent 30 être en particulier choisis parmi les peroxydes, tels que le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle ou le peroxyde de ditertiobutyle, les peroxycarbonates, tels que le

tertiobutylperoxy-2-éthylhexyl-carbonate, le tertioamylperoxy-2-éthylhexyl-carbonate, le tertioamylperoxy-isopropyl-carbonate ou le tertiobutylperoxy-stéaryl-carbonate, les percétals, tels que 2,2-bis(tertiobutylperoxy)-butane ou le 1,1-bis(tertiobutylperoxy)-cyclohexane, et les peresters, tels que le perbenzoate de tertiobutyle. La (co-

5 )polymérisation est généralement réalisée en présence d'un ou plusieurs agents de stabilisation de suspension, en particulier des agents organiques, tels que les polyvinylalcools, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, le dodécylbenzènesulfonate de sodium, les polyacrylamides et les polyvinylpyrrolidones, ou des agents inorganiques de stabilisation de suspension, tels que l'alumine, la 10 bentonite, le silicate de magnésium, l'oxyde de magnésium, le phosphate tricalcique, le phosphate de baryum ou le pyrophosphate de magnésium. La (co-)polymérisation peut aussi être réalisée en présence d'un ou plusieurs autres additifs, tels que ceux cités précédemment.

15 La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité, utilisant notamment la composition de polystyrène expansible précédemment décrite.

La présente invention concerne aussi une utilisation de la composition de polystyrène expansible décrite précédemment dans la fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité.

20 Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition de polystyrène expansible se présentant sous forme de perles expansibles et comprenant (1) 100 parties en poids d'un polymère du styrène tel que celui décrit précédemment, (2) de 2,2 à moins de 4,0 parties en poids d'au moins un 25 agent gonflant tel que l'un de ceux cités précédemment et (3) de 0 à 0,4 parties en poids d'au moins un agent plastifiant tel que l'un de ceux cités précédemment, et en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

30 (i) une étape de pré-expansion réalisée par chauffage des perles expansibles, de façon à former des perles pré-expansées de densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l,

(ii) une étape de stabilisation réalisée par mise en contact des perles ainsi pré-expansées avec un milieu gazeux, en particulier l'air, à une température allant de 0 à 40°C, sous une pression absolue allant de 50 à 160 kPa, pendant un temps allant de 6 à 48 heures, et

5 (iii) une étape de moulage par introduction des perles ainsi stabilisées dans un moule et chauffage des perles, de façon à souder les perles entre elles et à former ainsi les objets en polystyrène expansé de moyenne densité.

La présente invention concerne aussi des produits intermédiaires sous forme de perles pré-expansées qui peuvent être obtenues à la fin de l'étape de pré-expansion 10 décrite précédemment, et notamment avant l'étape de stabilisation. Les perles pré-expansées, telles que décrites ultérieurement, peuvent être notamment préparées selon un procédé comprenant une étape de pré-expansion réalisée par chauffage des perles expansibles telles qu'utilisées dans le procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé décrit précédemment, jusqu'à atteindre des perles pré-expansées d'une densité 15 apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l, en particulier de 50 à 125 g/l.

Plus particulièrement, l'invention concerne des perles pré-expansées, susceptibles notamment d'être obtenues à la fin de l'étape de pré-expansion du procédé 20 de fabrication d'objets en polystyrène expansé décrit précédemment, se présentant sous forme de perles, ayant une densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l et comprenant :

- (a) 100 parties en poids d'un polymère du styrène, ayant de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, M<sub>w</sub>, choisie dans une gamme allant de 150 000 à 300 000 daltons,
- 25 (b) de 0,5 à moins de 3,0 parties en poids d'au moins un agent gonflant, de préférence choisi parmi les (cyclo-)alcanes linéaires ou branchés ayant notamment de 4 à 6 atomes de carbone, et
- (c) de 0 à 0,4 partie en poids d'au moins un agent plastifiant, de préférence choisi parmi les huiles minérales, les huiles blanches, 30 les cires de paraffine et les cires de Fischer-Tropsch.

Les perles pré-expansées selon l'invention sont, de préférence, expansibles et notamment capables d'une expansion ultérieure sans l'aide d'un ajout d'une nouvelle quantité d'agent gonflant. Les perles pré-expansées ont une densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l, plus particulièrement de 50 à 125 g/l. Par ailleurs, elles ont de préférence une taille ou un diamètre choisi dans une gamme allant de 0,5 à 3,5 mm, notamment de 0,6 à 3,0 mm, en particulier de 0,6 à 2,5 mm. Par « perles », on entend généralement des particules sphériques ou sphéroïdales ayant une définition identique à celle donnée précédemment. Grâce notamment à la sélection de la taille des perles pré-expansées, on peut finalement obtenir des objets en polystyrène expansé de moyenne densité qui ont notamment une densité apparente très uniforme et des propriétés mécaniques améliorées, telles que celles citées précédemment, et qui conviennent spécifiquement aux objets de moyenne densité. Les perles pré-expansées peuvent avoir une densité très uniforme de telle sorte que la densité apparente ne varie pas plus de 10 %, de préférence de 5 % en fonction de la taille des perles.

Le polymère du styrène présent dans les perles pré-expansées est généralement identique ou实质上 identique à celui décrit précédemment pour la composition de polystyrène expansible. En particulier, il peut avoir une masse Mw allant de 150 000 à 300 000, de préférence de 170 000 à 270 000, notamment de 180 000 à 250 000 daltons, et une distribution des masses moléculaires, calculée par le rapport de Mw à Mn, allant de 1,8 à 2,6, de préférence de plus de 2,0 à moins de 2,6, notamment de 2,1 à 2,5.

Les perles pré-expansées contiennent, pour 100 parties en poids de polymère du styrène, de 0,5 à moins de 3,0 parties, de préférence de 0,7 à 2,9 parties, notamment de 0,9 à 2,8 parties, en particulier de 1,0 à 2,7 parties en poids d'au moins un agent gonflant, tel que l'un de ceux cités précédemment. Plus particulièrement on préfère que les perles pré-expansées contiennent, pour 100 parties en poids de polymère du styrène, de 1,6 à moins de 3,0 parties, de préférence de 1,7 à 2,9 parties, notamment de 1,8 à 2,8 parties, en particulier de 1,9 à 2,7 parties en poids d'au moins un agent gonflant, tel que l'un de ceux cités précédemment. La quantité d'agent gonflant dans les perles pré-expansées est généralement suffisante pour réaliser convenablement et dans

de très bonnes conditions l'étape de stabilisation et l'étape de moulage. Elle ne doit pas être, en outre, excessive, si l'on veut réaliser l'étape de stabilisation en une courte durée, en particulier une durée inférieure à une à plusieurs semaines. Les perles pré-expansées contiennent également, pour 100 parties en poids de polymère du styrène, de 0 à 0,4 5 partie, de préférence de 0 à 0,35 partie, notamment de plus de 0 à 0,3 partie, en particulier de 0 à 0,25 partie, et plus particulièrement de 0 à 0,20 partie en poids d'au moins un agent plastifiant. L'agent plastifiant est généralement identique à celui décrit précédemment pour la composition de polystyrène expansible. Un excès de l'agent 10 plastifiant dans les perles pré-expansées peut conduire généralement à une étape de stabilisation des perles pré-expansées d'une durée excessive. Les perles pré-expansées peuvent aussi être exemptes d'agent plastifiant.

Les perles pré-expansées peuvent, en outre, contenir d'autres additifs, en particulier un ou plusieurs agents choisis parmi les agents d'enrobage, les agents de stabilisation de suspension, les agents anti-statiques, les agents ignifugeants ou 15 retardateurs de flamme, les agents de transfert de chaîne, les agents de réticulation, les agents de nucléation, les charges et les composés absorbeurs d'infrarouge, tels que ceux cités précédemment pour la composition de polystyrène expansible.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité, utilisant notamment la 20 composition de polystyrène expansible décrite précédemment et mettant en œuvre, comme produits intermédiaires, en particulier les perles pré-expansées décrites précédemment. Le procédé comprend d'abord une étape de pré-expansion par chauffage des perles de la composition de polystyrène expansible, de façon à former des perles pré-expansées de densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, de 25 préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l, et plus particulièrement de 50 à 125 g/l. Les perles ainsi pré-expansées peuvent être, de préférence, identiques à celles décrites précédemment. Il est particulièrement avantageux de noter que le procédé peut comprendre, de préférence, une seule étape de pré-expansion, suivie ensuite par l'étape de stabilisation et l'étape de moulage. Le procédé permet ainsi d'éviter de mettre en 30 œuvre plusieurs étapes successives de pré-expansion, ou bien encore une étape supplémentaire d'imprégnation des perles à l'aide d'une nouvelle quantité d'agent

gonflant. On a observé que d'une façon avantageuse, les perles pré-expansées obtenues au cours de l'étape de pré-expansion n'ont pas tendance à s'agglomérer entre elles ou à former un bloc.

L'étape de pré-expansion peut être, en particulier, réalisée par mise en contact des perles expansibles avec tout moyen capable de chauffer les perles, notamment avec de la vapeur d'eau, à une température suffisante pour ramollir le polystyrène expansible et pour vaporiser l'agent gonflant à l'intérieur des perles, notamment à une température allant de 80 à 110°C, de préférence de 85 à 105°C et sous une pression absolue allant de 50 à 160 kPa, de préférence de 80 à 150 kPa, ou encore sous une pression absolue allant de la pression atmosphérique à 160 kPa ou à 140 kPa .

Le chauffage des perles a généralement pour effet de diminuer la densité (apparente) des perles qui peut atteindre un minimum au-delà duquel on constate généralement un affaissement de la structure cellulaire des perles et une perte de l'agent gonflant. Le chauffage des perles est généralement arrêté avant d'atteindre ce minimum, en particulier au moment où la densité apparente désirée est atteinte. L'étape de pré-expansion peut être réalisée pendant une durée allant de 0,1 à 10 minutes, de préférence de 0,2 à 7 minutes, notamment de 0,3 à 5 minutes. Elle peut être réalisée soit en discontinu, soit en continu, notamment dans une zone de pré-expansion munie en particulier d'au moins un moyen d'agitation de façon à améliorer le contact entre les perles et la vapeur d'eau. Dans une étape de pré-expansion en continu, on peut calculer le temps de séjour moyen des perles dans la zone de pré-expansion de telle sorte qu'au bout de ce temps, la densité apparente désirée est atteinte. En particulier, le réglage de la densité apparente des perles s'effectue généralement en agissant sur le débit d'introduction des perles dans la zone de pré-expansion, sur la pression de la vapeur d'eau et éventuellement sur une addition d'air à la vapeur d'eau. A la fin de cette étape, les perles pré-expansées peuvent être refroidies à la température ambiante (généralement 20°C) et séchées par exemple dans un lit fluidisé qui contient les perles pré-expansées et qui est traversé par un courant d'air ambiant.

Le procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité comprend ensuite une étape de stabilisation réalisée par mise en contact des perles pré-expansées avec un milieu gazeux, comprenant notamment de l'air, en

particulier l'air ambiant, à une température allant de 0 à 40°C, sous une pression absolue allant de 50 à 130 kPa, de préférence de 80 à 120 kPa, et pendant un temps allant de 6 à 48 heures. L'étape de stabilisation peut être, de préférence, réalisée à la température ambiante, par exemple à 20°C environ, et sous la pression atmosphérique 5 ambiante. Il est remarquable de noter que l'étape de stabilisation est réalisée en un temps extrêmement court, allant de 6 à 48 heures, de préférence de 10 à 30 heures, notamment de 12 à 26 heures. L'étape de stabilisation est généralement réalisée de façon à atteindre un équilibre entre la pression interne régnant dans les cellules des perles et la pression externe ou ambiante, sans modifier notamment la structure 10 cellulaire des perles pré-expansées. L'étape peut être réalisée dans une zone de stabilisation ouverte notamment à l'air ambiant, par exemple une cuve, une tour ou un silo muni notamment d'une toile métallique ou en fibre synthétique permettant le passage de l'air ambiant à travers les perles.

Le procédé comprend finalement l'étape de moulage par introduction des 15 perles ainsi stabilisées dans un moule et par chauffage des perles, de façon à souder les perles entre elles et à former ainsi les objets en polystyrène expansé de moyenne densité. L'étape de moulage peut être réalisée d'une façon relativement conventionnelle, excepté le fait que les objets expansés ainsi obtenus ont une densité moyenne allant notamment de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l et 20 plus particulièrement de 50 à 125 g/l. Les objets ainsi expansés ont généralement une densité sensiblement identique à la densité apparente des perles pré-expansées, notamment lorsque le moule est complètement rempli des perles pré-expansées. On observe que grâce à ce procédé, l'étape de moulage est réalisée en un temps plus court que dans les procédés conventionnels, et que les objets en polystyrène expansé de 25 moyenne densité sont fabriqués avec une productivité améliorée.

La présente invention concerne également des objets en polystyrène expansé de moyenne densité, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à l'aide de la composition de polystyrène expansible précédemment décrite, ou à l'aide des perles pré-expansées précédemment décrites, ou encore qu'ils résultent du procédé de fabrication des objets 30 en polystyrène expansé décrit précédemment. Les objets en polystyrène expansé ont en particulier une densité allant de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment

de 50 à 150 g/l et plus particulièrement de 50 à 125 g/l. Ils ont l'avantage de présenter une densité très uniforme, ainsi qu'un compromis de propriétés intéressant, tel que décrit précédemment.

5 La densité apparente des perles expansibles ou des perles pré-expansées peut être mesurée selon la méthode connue sous la norme européenne « EN 1602 ».

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

**Exemple 1**

(a) Préparation d'une composition de polystyrène expansible sous forme de perles.

10 Dans un réacteur muni de moyens de chauffage, de mise sous pression et d'agitation, et chauffé à 90°C sous agitation, on introduit 100 parties en poids de styrène, 167 parties en poids d'eau déminéralisée, 0,8 partie en poids de phosphate tricalcique, 2,5 parties en poids de polyvinylalcool, 0,3 partie en poids de peroxyde de dibensoyle, 0,18 partie en poids de tertiobutylperoxy-2-éthylhexyl-carbonate

15 (TBPEHC) et 0,25 partie en poids d'une huile minérale vendue sous la référence commerciale « PRIMOL 352 » ® par Esso (France) qui est un mélange d'hydrocarbures aliphatiques, linéaires et branchés, saturés et ayant en moyenne par molécule 34 atomes de carbone, une masse moléculaire moyenne de 480, une densité de 0,86 et une viscosité dynamique à 25°C égale à 140 mPa.s. Le réacteur sous agitation est chauffé

20 de 90°C à 100°C pendant 1 heure, puis de 100°C à 110°C pendant 2 heures et 50 minutes. Au bout de ce temps, on introduit dans le réacteur pendant 1 heure et 45 minutes 3,9 parties en poids d'un mélange 75/25 de n-pentane et d'isopentane, pendant que dans le même temps on chauffe le réacteur de 110°C à 113°C. Puis on continue à chauffer le réacteur de 113°C jusqu'à 140°C pendant un temps tel que la teneur

25 pondérale en monomère résiduel est égale à 200 ppm. Au bout de ce temps, on refroidit le réacteur à la température ambiante (20°C). On obtient ainsi, après séparation du milieu aqueux, séchage et tamisage, une composition de polystyrène expansible sous forme de perles expansibles. Les perles expansibles sont ensuite enrobées à l'aide d'un mélange comprenant pour 100 parties en poids de polystyrène, 0,06 partie en poids de GMS, 0,3 partie en poids de GTS et 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles expansibles ainsi obtenues comprennent (1) 100 parties en poids d'un polystyrène ayant

une masse Mw égale à 210 000 daltons, une distribution des masses moléculaires, Mw/Mn, égale à 2,3 et une teneur en monomère résiduel égale à 200 ppm, (2) 3,3 parties en poids d'un mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane, (3) 0,25 partie en poids de l'huile minérale « PRIMOL 352»®, (4) 0,06 partie en poids de GMS, (5) 0,3 partie en poids de GTS et (6) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles expansibles sont sphériques et ont un diamètre allant de 0,6 à 1,0 mm et une densité apparente de 650 g/l.

(b) Préparation d'objets expansés de moyenne densité (50 g/l).

Les perles expansibles obtenues précédemment sont d'abord soumises à une étape de pré-expansion en discontinu. Elles sont introduites dans un pré-expanseur vendu par Kurtz (Allemagne). Puis, de la vapeur d'eau à la température sous une pression absolue de 145 kPa y est introduite à un débit de 102 kg/h pendant 70 secondes. Au bout de ce temps, on refroidit les perles pré-expansées à la température ambiante (20°C) grâce à de l'air ambiant. Les perles pré-expansées ainsi obtenues sont expansibles, c'est-à-dire capables d'une expansion ultérieure sans l'aide d'un ajout d'une nouvelle quantité d'agent gonflant. Elles sont sphériques et ont une densité apparente de 50 g/l et un diamètre allant de 1,0 à 1,65 mm. Elles comprennent (a) 100 parties en poids du polystyrène ayant les caractéristiques citées précédemment, (b) 2,5 parties en poids d'un mélange de n-pentane et d'iso-pentane, (c) 0,25 partie en poids de l'huile minérale « PRIMOL 352»®, (d) 0,06 partie en poids de GMS, (e) 0,3 partie en poids de GTS et (f) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles pré-expansées résultent d'une expansion particulièrement homogène et ont ainsi une densité apparente très uniforme: en fonction de la taille des perles, la densité apparente peut se trouver notamment dans une gamme égale à 50 g/l +/- 3 g/l.

Les perles ainsi pré-expansées sont ensuite soumises à une étape de stabilisation. Elles sont introduites dans un silo muni d'une toile métallique capable de laisser passer un courant d'air. Elles sont mises en contact avec un courant d'air ambiant, à la température ambiante (20°C) et sous la pression atmosphérique ambiante, pendant une durée de 18 heures. Au bout de ce temps, les perles sont stabilisées et sont ensuite soumises à une étape de moulage.

Les perles ainsi stabilisées sont introduites dans un moule de forme parallélépipédique de façon à le remplir complètement. On chauffe le moule avec de la vapeur d'eau sous une pression absolue de 175 kPa pendant 22 secondes. Au bout de ce temps, on refroidit le moule à l'aide d'eau à la température ambiante (20°C) jusqu'à ce que la pression absolue dans le moule tombe à 103 kPa. La durée totale de l'étape de moulage est d'environ 20 % plus courte que dans les procédés conventionnels. On sort l'objet expansé qui a une densité de 50 g/l et qui présente une résistance à la compression de 440 kPa (selon la méthode indiquée dans la norme européenne « EN 13163 »).

10

### Exemple 2

(a) Préparation d'une composition de polystyrène expansible sous forme de perles.

On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait que dans le réacteur on n'introduit pas d'huile minérale « PRIMOL 352 »®. Après polymérisation, séparation du milieu aqueux, séchage et tamisage, on obtient une composition de polystyrène expansible sous forme de perles expansibles, comprenant (1) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui obtenu à l'Exemple 1, (2) 3,3 parties en poids d'un mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane, (3) 0 partie en poids d'huile minérale, (4) 0,06 partie en poids de GMS, (5) 0,3 partie en poids de GTS et (6) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles expansibles sont sphériques et ont un diamètre et une densité apparente identiques à ceux des perles expansibles obtenues à l'Exemple 1.

(b) Préparation d'objets expansés de moyenne densité (50 g/l).

On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on utilise les perles expansibles obtenues précédemment à l'Exemple 2. On obtient ainsi des perles pré-expansées qui sont sphériques et expansibles et qui ont une densité apparente de 50 g/l et une taille identique à celle des perles pré-expansées de l'Exemple 1. Elles comprennent (a) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui obtenu à l'Exemple 1, (2) 2,5 parties en poids d'un mélange de n-pentane et d'iso-pentane, (c) 0 partie en poids d'huile minérale, (d) 0,06 partie en poids de GMS, (e) 0,3 partie en poids

de GTS et (f) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles pré-expansées résultent d'une expansion légèrement moins homogène qu'à l'Exemple 1. Elles ont toutefois une densité apparente relativement uniforme : en fonction de la taille des perles, la densité apparente se trouve dans une gamme égale à 50 g/l +/- 5 g/l.

5 Les perles pré-expansées ainsi obtenues sont ensuite soumises à une étape de stabilisation identique à celle de l'Exemple 1.

10 Les perles ainsi stabilisées sont ensuite soumises à une étape de moulage identique à celle de l'Exemple 1. On obtient ainsi un objet expansé ayant une densité de 50 g/l et qui présente une résistance à la compression de 460 kPa (selon la méthode indiquée dans la norme européenne « EN 13163 »).

### Exemple 3

(a) Préparation d'une composition de polystyrène expansible sous forme de perles.

15 On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on introduit dans le réacteur 3,5 parties en poids du mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane au lieu de 3,9 parties. Après polymérisation, séparation du milieu aqueux, séchage et tamisage, on obtient une composition de polystyrène expansible sous forme de perles expansibles, comprenant (1) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui obtenu à l'Exemple 1, (2) 2,9 parties en poids d'un mélange 75/25 de n-pentane et 20 d'iso-pentane, (3) 0,25 parties en poids de l'huile minérale « PRIMOL 352 »®, (4) 0,06 partie en poids de GMS, (5) 0,3 partie en poids de GTS et (6) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles expansibles sont sphériques et ont un diamètre identique à celui des perles expansibles de l'Exemple 1 et une densité apparente de 660 g/l.

25 (b) Préparation d'objets expansés de moyenne densité (125 g/l).

On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on utilise les perles expansibles obtenues précédemment à l'Exemple 3, que l'étape de pré-expansion est réalisée dans un pré-expanseur de type « Polytech » vendu par Erlenbach (Allemagne) et que l'introduction de la vapeur d'eau dans le pré-expanseur est réalisée 30 sous une pression absolue de 105 kPa pendant une durée de 243 secondes. On obtient ainsi des perles pré-expansées qui sont sphériques et expansibles et qui ont une densité

apparente de 125 g/l et un diamètre allant de 0,69 à 1,20 mm. Elles comprennent (a) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui de l'Exemple 1, (b) 2,2 parties en poids d'un mélange de n-pentane et d'iso-pentane, (c) 0,25 partie en poids de l'huile minérale « PRIMOL 352 »®, (d) 0,06 partie en poids de GMS, (e) 0,3 partie en poids de 5 GTS et (f) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles pré-expansées résultent d'une expansion particulièrement homogène et ont une densité apparente très uniforme : en fonction de la taille des perles, la densité apparente se trouve dans une gamme égale à 125 g/l +/- 5 g/l.

10 Les perles pré-expansées ainsi obtenues sont ensuite soumises à une étape de stabilisation identique à celle de l'Exemple 1, excepté le fait que la durée de l'étape de stabilisation est de 24 heures au lieu de 18 heures.

15 Les perles ainsi stabilisées sont ensuite soumises à une étape de moulage identique à celle de l'Exemple 1, excepté le fait que le moule utilisé est un moule vendu par Kurtz (Allemagne) et que les durées de chauffage et de refroidissement du moule sont respectivement de 194 secondes et de 480 secondes. On obtient ainsi un objet . . . expansé ayant une densité de 125 g/l.

#### Exemple 4

20 (a) Préparation d'une composition de polystyrène expansible sous forme de perles.

On opère exactement comme à l'Exemple 2, excepté le fait qu'on introduit dans le réacteur 3,4 parties en poids du mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane au lieu de 3,9 parties. Après polymérisation, séparation du milieu aqueux, séchage et tamisage, on obtient une composition de polystyrène expansible sous forme de perles 25 expansibles, comprenant (1) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui obtenu à l'Exemple 1, (2) 2,8 parties en poids d'un mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane, (3) 0 partie en poids d'huile minérale, (4) 0,06 partie en poids de GMS, (5) 0,3 partie en poids de GTS et (6) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles expansibles sont sphériques et ont un diamètre identique à celui des perles expansibles 30 de l'Exemple 1 et une densité apparente de 660 g/l.

(b) Préparation d'objets expansés de moyenne densité (125 g/l).

On opère exactement comme à l'Exemple 3, excepté le fait qu'on utilise les perles expansibles obtenues précédemment à l'Exemple 4. On obtient ainsi des perles pré-expansées qui sont sphériques et expansibles et qui ont une densité apparente de 125 g/l et une taille identique à celle des perles pré-expansées de l'Exemple 3. Elles 5 comprennent (a) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui obtenu à l'Exemple 1, (b) 2,1 parties en poids d'un mélange de n-pentane et d'iso-pentane, (c) 0 partie en poids d'huile minérale, (d) 0,06 partie en poids de GMS, (e) 0,3 partie en poids de GTS et (f) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc. Les perles pré-expansées résultent d'une expansion légèrement moins homogène qu'à l'Exemple 3. Elles ont toutefois une 10 densité apparente relativement uniforme : en fonction de la taille des perles, la densité apparente se trouve dans une gamme égale à 125 g/l +/- 7 g/l.

Les perles pré-expansées ainsi obtenues sont ensuite soumises à une étape de stabilisation identique à celle de l'Exemple 1, excepté le fait que la durée de l'étape de stabilisation est de 22 heures au lieu de 18 heures.

15 Les perles ainsi stabilisées sont ensuite soumises à une étape de moulage identique à celle de l'Exemple 3. On obtient ainsi un objet expansé ayant une densité de 125 g/l.

#### Exemple 5

20 On opère exactement comme à l'Exemple 2, excepté le fait que dans le réacteur on introduit en outre 0,4 partie en poids de peroxyde de dicumyle et 0,69 partie en poids d'hexabromocyclododécane (HBCD) et qu'on y introduit 3,7 parties en poids du mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane au lieu de 3,9 parties. Après 25 polymérisation, séparation du milieu aqueux, séchage et tamisage, on obtient une composition de polystyrène expansible sous formes de perles expansibles, comprenant (1) 100 parties en poids d'un polystyrène ayant une masse Mw égale à 200 000 daltons, une distribution des masses moléculaires, Mw/Mn, égale à 2,2 et une teneur en monomère résiduel égale à 200 ppm, (2) 3,1 parties en poids d'un mélange 75/25 de n-pentane et d'iso-pentane, (3) 0 partie en poids d'huile minérale, (4) 0,06 partie en poids 30 de GMS, (5) 0,3 partie en poids de GTS, (6) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc et

(7) 0,69 partie en poids de HBCD. Les perles sont sphériques et ont un diamètre et une densité apparente identiques à ceux des perles expansibles de l'Exemple 1.

(b) Préparation d'objets expansés de moyenne densité (70 g/l).

On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on utilise les perles expansibles obtenues précédemment à l'Exemple 5 et que l'étape de pré-expansion est réalisée en continu dans un pré-expanseur vendu par Wieser (Allemagne) sous une pression absolue de vapeur d'eau de 105 kPa. On obtient ainsi des perles pré-expansées qui sont sphériques et expansibles et qui ont une densité apparente de 70 g/l et un diamètre allant de 1,24 à 2,07 mm. Elles comprennent (a) 100 parties en poids d'un polystyrène identique à celui décrit à l'étape (a), (b) 2,3 parties en poids d'un mélange de n-pentane et d'iso-pentane, (c) 0 partie en poids d'huile minérale, (d) 0,06 partie en poids de GMS, (e) 0,3 partie en poids de GTS, (f) 0,04 partie en poids de stéarate de zinc et (g) 0,69 partie en poids de HBCD. Les perles pré-expansées ont une densité apparente relativement uniforme.

Les perles pré-expansées ainsi obtenues sont ensuite soumises à une étape de stabilisation identique à celle de l'Exemple 1, excepté le fait que la durée de l'étape de stabilisation est de 20 heures au lieu de 18 heures.

Les perles ainsi stabilisées sont ensuite soumises à une étape de moulage identique à celle de l'Exemple 3, excepté le fait que les durées de chauffage et de refroidissement du moule sont respectivement de 100 et de 500 secondes. On obtient ainsi un objet expansé ayant une densité de 70 g/l et qui présente une résistance à la compression de 630 kPa (selon la méthode indiquée dans la norme européenne « EN 13163 ») et une bonne résistance au feu.

## REVENDICATIONS

1. Composition de polystyrène expansible se présentant sous forme de perles expansibles, caractérisée en ce qu'elle comprend :
  - (1) 100 parties en poids d'un polymère du styrène,
  - (2) de 2,2 à moins de 4,0 parties en poids d'au moins un agent gonflant, et
  - (3) de 0,01 à 0,4 parties en poids d'au moins un agent plastifiant.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère du styrène a une masse moléculaire moyenne en poids,  $M_w$ , choisie dans une gamme allant de 150 000 à 300 000 daltons, et de préférence une distribution des masses moléculaires, calculée par le rapport de  $M_w$  à la masse moléculaire moyenne en nombre,  $M_n$ , du polymère, choisie dans une gamme allant de 1,8 à 2,6.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent gonflant est choisi parmi les (cyclo-)alcanes linéaires ou branchés ayant notamment de 4 à 6 atomes de carbone.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent plastifiant est choisi parmi les huiles minérales, les huiles blanches, les cires de paraffine et les cires de Fischer-Tropsch.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les perles expansibles ont une taille ou un diamètre choisi dans une gamme allant de 0,3 à 3,0 mm.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les perles expansibles ont une densité apparente choisie dans une gamme allant de 560 à 700 g/l.

5 7. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est réalisé en une ou plusieurs étapes et comprend une étape de (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape comprenant une (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse réalisée en présence de l'agent gonflant et de l'agent plastifiant.

15 9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend une première étape de (co-)polymérisation du styrène en suspension aqueuse réalisée en présence de l'agent plastifiant de façon à former des perles d'un polymère du styrène, et une seconde étape d'imprégnation des perles par l'agent gonflant notamment dans un milieu aqueux.

20 10. Procédé de fabrication d'objets en polystyrène expansé de moyenne densité, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition de polystyrène expansible sous forme de perles expansibles, comprenant (1) 100 parties en poids d'un polymère du styrène, (2) de 2,2 à moins de 4,0 parties en poids d'au moins un agent gonflant et (3) de 0 à 0,4 partie en poids d'au moins un agent plastifiant, et en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

25 (i) une étape de pré-expansion réalisée par chauffage des perles expansibles, de façon à former des perles pré-expansées de densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l,

(ii) une étape de stabilisation réalisée par mise en contact des perles pré-expansées avec un milieu gazeux, en particulier l'air, à une température allant de 0 à 40°C, sous une pression absolue allant de 50 à 160 kPa, pendant un temps allant de 6 à 48 heures, et

30

(iii) une étape de moulage par introduction des perles ainsi stabilisées dans un moule et chauffage des perles, de façon à souder les perles entre elles et à former ainsi les objets en polystyrène expansé de moyenne densité.

5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend une seule étape de pré-expansion suivie ensuite par l'étape de stabilisation et par l'étape de moulage.

10 12. Perles pré-expansées se présentant sous forme de perles ayant une densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l et comprenant :  
(a) 100 parties en poids d'un polymère du styrène,  
(b) de 0,5 à moins de 3,0 parties en poids d'au moins un agent gonflant, et  
(c) de 0 à 0,4 parties en poids d'au moins un agent plastifiant.

15 13. Perles pré-expansées selon la revendication 12, caractérisées en ce qu'elles sont expansibles, notamment capables d'une expansion ultérieure sans ajout d'une nouvelle quantité d'agent gonflant.

20 14. Perles pré-expansées selon la revendication 12 ou 13, caractérisées en ce que le polymère du styrène a une masse moléculaire moyenne en poids,  $M_w$ , choisie dans une gamme allant de 150 000 à 300 000 daltons, et de préférence une distribution des masses moléculaires, calculée par le rapport de  $M_w$  à la masse moléculaire moyenne en nombre,  $M_n$ , du polymère, choisie dans une gamme allant de 1,8 à 2,6.

25 15. Perles pré-expansées selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisées en ce que l'agent gonflant est choisi parmi les (cyclo-)alcanes linéaires ou branchés ayant notamment de 4 à 6 atomes de carbone.

16. Perles pré-expansées selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisées en ce que l'agent plastifiant est choisi parmi les huiles minérales, les huiles blanches, les cires de paraffine et les cires de Fischer-Tropsch.

5 17. Perles pré-expansées selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisées en ce qu'elles ont une taille ou un diamètre choisie dans une gamme allant de 0,5 à 3,5 mm.

10 18. Perles pré-expansées selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisées en ce qu'elles ont une densité apparente choisie dans une gamme allant de 45 à 180 g/l, de préférence de 50 à 150 g/l, en particulier de 50 à 125 g/l.

15 19. Procédé de préparation des perles pré-expansées selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de pré-expansion réalisée par chauffage des perles expansibles jusqu'à atteindre les perles pré-expansées d'une densité apparente choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l, en particulier de 50 à 125 g/l.

20 20. Objets en polystyrène expansé de moyenne densité, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à l'aide de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou à l'aide des perles pré-expansées selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, ou qu'ils résultent du procédé selon la revendication 10 ou 11, et qu'ils ont une densité choisie dans une gamme allant de 40 à 190 g/l, de préférence de 45 à 180 g/l, notamment de 50 à 150 g/l, en particulier de 50 à 125 g/l.

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/GB04/003077

International filing date: 14 July 2004 (14.07.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0310073  
Filing date: 21 August 2003 (21.08.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse